UEBER

# CONDENSATIONSPRODUKTE

DER

# BRENZTRAUBENSÄURE UND DES BENZALDEHYD'S

MIT

# ANILIN UND SEINEN HOMOLOGEN.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

**PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE**

VORGELEGT DER

## HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

## UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

MAX GIESEKE

AUS LOEBEJUN, PROVINZ SACHSEN.

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1887.

UEBER

# CONDENSATIONSPRODUKTE

DER

# BRENZTRAUBENSÄURE UND DES BENZALDEHYD'S

MIT

# ANILIN UND SEINEN HOMOLOGEN.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

**PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE**

VORGELEGT DER

## HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

## UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

MAX GIESEKE

AUS LOEBEJUN, PROVINZ SACHSEN.

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1887.

Seinen

THEUREN ELTERN

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0164

Die Brenztraubensäure wurde im Jahre 1835 von Berzelius[1] entdeckt. Derselbe erhielt sie bei der trockenen Destillation der Weinsäure:

$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Später hat Moldenhauer[2] eine andere Darstellungsmethode der Brenztraubensäure angegeben: Er gewann dieselbe, indem er Glycerinsäure trocken destillirte.

Der Vorgang erfolgt nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_4 = C_3H_4O_3 + H_2O.$$

Geuther und Riemann[3] erhielten Brenztraubensäure, indem sie in zugeschmolzenen Röhren concentrirte Salzsäure auf Weinsäure bei 180° C. einwirken liessen.

Eine weitere Darstellungsweise der Säure geben Beckurts und Otto[4]: Sie erhalten dieselbe dadurch, dass sie das Silbersalz der $\alpha$-Dichlorpropionsäure in siedendem Wasser lösen. Hierbei scheidet sich Chlorsilber ab, während die Monochloracrylsäure in Lösung geht. Als sie darauf Silberoxyd in die Lösung eintrugen und dieselbe erwärmten, liess das zunächst entstehende Silbersalz der Chloracrylsäure sämmt-

---

[1] Berzelius, Annalen der Chemie und Pharmacie 13 S. 61.

[2] Moldenhauer, Annalen der Chemie und Pharmacie 131 S. 338.

[3] Geuther und Riemann, Zeitschrift der Chemie 1864. S. 318.

[4] Beckurts und Otto, Berl. Ber. X. 264.

liches Silber als Chlorsilber fallen und durch Filtration des Chlorsilbers gewannen sie eine Lösung von Brenztraubensäure.

Die Bildung der Säure vollzieht sich demnach in zwei Phasen:

$$C_3H_3Cl_2AgO_2 = C_3H_3ClO_2 + AgCl \text{ und}$$
$$C_3H_2ClAgO_2 + H_2O = AgCl + C_3H_4O_3.$$

Von besonderem theoretischen Interesse ist ferner die Synthese der Brenztraubensäure, welche Claisen und Schadewell[1] angegeben haben. Dieselben erhalten aus Cyanacetyl und Salzsäure eine Ketonsäure, deren völlige Identität mit der Brenztraubensäure von ihnen durch eingehende Untersuchungen nachgewiesen worden ist. Hiernach steht es ausser allem Zweifel, dass die Brenztraubensäure die folgende Constitution:

$$CH_3—CO—COOH$$

besitzt.

In neuester Zeit hat endlich Erlenmeyer[2] eine Darstellungsweise der Brenztraubensäure aus Weinsäure und saurem schwefelsaurem Kalium beschrieben, welche sich zur Gewinnung der Säure besonders gut eignet.

Erlenmeyer nimmt hierbei an, dass die Weinsäure:

$$\begin{array}{l} CH(OH)—CO_2H \\ | \\ CH(OH)—CO_2H \end{array}$$

zunächst in Hydroxyfumarsäure:

$$\begin{array}{l} COH—CO_2H \\ \| \\ CH\ \ —CO_2H \end{array}$$

übergeht, letztere sodann unter Abspaltung von Kohlensäure sich in $\alpha$-Hydroxylacrylsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ COOH \end{array}$$

[1] Claisen und Schadewell, Berl. Ber. XI. 620.
[2] Erlenmeyer, Berl. Ber. XIV. 321.

verwandelt, und diese sogleich in Brenztraubensäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$$

sich umlagert.

Die Bildung der Brenztraubensäure erfolgt demnach in zwei Stadien nach folgenden Gleichungen:

$$C_4H_6O_6 = C_4H_4O_5 + H_2O \text{ und}$$
$$C_4H_4O_5 = C_3H_4O_3 + CO_2.$$

Erlenmeyer hat indess über das von ihm bei der Darstellung der Brenztraubensäure beobachtete Verfahren, insbesondere über die geeigneten Temperatur- und Gewichtsverhältnisse nähere Angaben nicht gemacht.

Behufs Gewinnung grösserer Mengen Brenztraubensäure habe ich den von Erlenmeyer angedeuteten Weg eingeschlagen und nach mannigfachen Versuchen folgende Verhältnisse als besonders zweckmässig befunden.

## Darstellung der Brenztraubensäure.

Es werden zunächst 150 gr. Weinsäure und 300 gr. reines saures schwefelsaures Kalium gut gepulvert und innig mit einander gemischt. Das Gemisch, welches hierauf in einer $1^1/_2$ bis 2 Liter fassenden Glasretorte im Paraffinbade allmälig erhitzt wird, schmilzt bei 170—180° C. und beginnt sodann heftig zu schäumen. Letzterem Uebelstande wird dadurch begegnet, dass die Flamme eine kurze Zeit entfernt wird. Denn, nachdem dies geschehen, fällt die Masse zusammen und kann, ohne dass das Schäumen wieder eintritt, bis auf 220—230° C. weiter erhitzt werden. Bei dieser Tem-

peratur destillirt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit über, deren Gewicht circa 80—85 gr. beträgt.

Der ganze Prozess währt ungefähr 2—$2^1/_2$ Stunden. Das Destillat wird nunmehr der fraktionirten Destillation unterworfen. Bei 80—120° C. geht nur eine geringe Menge, bei 120—161° C. eine reichlichere Quantität, bei 162—169° C. aber die Hauptmenge, welche 35 gr. wog, über. Nur ein ganz geringer Theil, der schwarz gefärbt und syrupös ist, bleibt im Siedekolben zurück. Das bei 120—161° C. übergegangene Destillat wird nochmals mit der Würtz'schen Siederöhre fraktionirt und liefert meist noch 10 gr. Brenztraubensäure.

Es wurden demnach im Ganzen 45 gr. reine Brenztraubensäure gewonnen.

Diese Ausbeute repräsentirt, auf Weinsäure berechnet:

30 pCt. der angewandten Gewichtsmenge und
51,3 pCt. der theoretischen Menge.

# Aniluvitoninsäure:

$C_{11}H_9NO_2$.

Im Jahre 1877 hat C. Böttinger aus Anilin und Brenztraubensäure die sogenannte Aniluvitoninsäure[1] erhalten.

Dieselbe liefert bei der Destillation mit Kalk eine Base von der Zusammenstellung: $C_{10}H_9N$, welche von ihm für ein Methylchinolin angesehen wurde.

Herr Prof. Dr. Döbner veranlasste mich, diese Base näher zu untersuchen und sie mit den bereits bekannten Methylchinolinen zu vergleichen, um dadurch gleichzeitig eine klare Vorstellung von der Struktur der Aniluvitoninsäure zu gewinnen.

C. Böttinger gibt zwei verschiedene Methoden zur Gewinnung der Aniluvitoninsäure an.

Die eine besteht darin, dass aus Brenztraubensäure und Anilin in ätherischer Lösung zunächst die Anilbrenztraubensäure[2]:

$$C_6H_5—N=C(COOH)—CH_3$$

dargestellt, und dass letztere sodann durch Kochen mit Wasser in Aniluvitoninsäure übergeführt wird.

[1] C. Böttinger, Annalen der Chemie und Pharmacie 191, 321, Berl. Ber. XIV. 90.

[2] C. Böttinger, Annalen der Chemie und Pharmacie 188, 336.

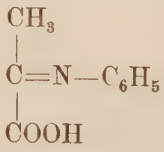
Die zweite Methode führt direkt zur Aniluvitoninsäure, indem Brenztraubensäure und Anilin einfach in wässriger Lösung gekocht werden.

Beide Methoden habe ich befolgt.

## I. Gewinnung der Aniluvitoninsäure aus Brenztraubensäure und Anilin in ätherischer Lösung.

Zur Darstellung der Anilbrenztraubensäure [1] wurden 50 gr. Brenztraubensäure und 95 gr. Anilin — d. h. im Molekularverhältniss von 1 : 2 —, jedes für sich in Aether gelöst. Zu der Lösung der Brenztraubensäure, welche in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben vorgenommen worden war, wurde, unter guter Kühlung des Kolbens im Wasserbade, die ätherische Lösung von Anilin aus dem Tropftrichter hinzugegeben. Während des Hinzuträufelns erwärmte die Flüssigkeit sich lebhaft. Nach zweistündigem Stehen hatte sich die Anilbrenztraubensäure in kleinen, glänzenden, gelblichen Krystallen abgeschieden. Dieselben wurden filtrirt, mit Aether gut ausgewaschen und sodann getrocknet. Auf diese Weise wurden 24 gr. Anilbrenztraubensäure gleich 48 pCt. der angewandten Gewichtsmenge Brenztraubensäure erhalten. Der Schmelzpunkt der Säure wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben Böttingers bei 122° C. gefunden. Auch im Uebrigen zeigte der Körper die Eigenschaften der Anilbrenztraubensäure, indem derselbe sich leicht mit stark saurer Reaktion im warmen Wasser löste und beim Kochen Anilin abspaltete.

Die Anilbrenztraubensäure hat nach C. Böttinger die Zusammensetzung:



und entsteht nach der Gleichung:

$$C_3H_5O_3 + C_6H_7N = C_9H_9NO_2 + H_2O.$$

[1] C. Böttinger, Annalen der Chemie und Pharmacie 188, 336.

Zur Ueberführung der Anilbrenztraubensäure in Aniluvitoninsäure wurden, den Angaben Böttingers[1] entsprechend, 200 gr. Anilbrenztraubensäure in einem Kolben in heissem Wasser gelöst und die Lösung, zu welcher zwecks Entfärbung noch etwas Thierkohle hinzugesetzt worden war, ungefähr vier Stunden lang im Kochen erhalten. Hierauf wurde die Flüssigkeit filtrirt, die zurückgebliebene Thierkohle nochmals mit Wasser ausgekocht und das Filtrat sodann etwas weiter eingeengt. Nach längerem Stehen hatte sich eine Anzahl schwach bräunlich gefärbter Nadeln und Blättchen abgeschieden. Dieselben wurden abfiltrirt, getrocknet und nochmals in wenig heissem Wasser zur Krystallisation gebracht, während die Mutterlauge weiter eingeengt wurde. Nach mehrmals wiederholter Krystallisation wurde eine Ausbeute von 36 gr. = gleich 18 pCt. der angewandten Gewichtsmenge Aniluvitoninsäure erzielt, welche sich durch den Schmelzpunkt von 240—241° C. als reine Aniluvitoninsäure erwies.

Elementaranalyse:

0,2372 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben 0,6164 gr. $CO_2$ = 0,1681 gr. C = 70,87 pCt. und 0,1034 gr. $H_2O$ = 0,011487 gr. H = 4,84 pCt.

| Berechnet für die Formel: $C_{11}H_9NO_2$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{11}$ | = 132 | = 70,588 pCt. | C = 70,87 | pCt. |
| $H_9$ | = 9 | = 4,813 „ | H = 4,84 | „ |
| N | = 14 | = 7,487 „ | — | |
| $O_2$ | = 32 | = 17,112 „ | — | |
| | 187 | 100,00 pCt. | | |

Die Umwandlung der Anilbrenztraubensäure in Aniluvitoninsäure vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2C_9H_9NO_2 = C_6H_5NH_2 + CO_2 + H_2 + C_{11}H_9NO_2.$$

[1] C. Böttinger, Annalen der Chemie und Pharmacie 191 S. 321.

## II. Gewinnung der Aniluvitoninsäure aus Brenztraubensäure und Anilin, beim Kochen mit Wasser.

Um auch auf dem andern, von Böttinger angegebenen Wege[1] die Aniluvitoninsäure zu gewinnen, wurden in einem geräumigen Kolben 30 gr. Brenztraubensäure und 30 gr. Anilin — auf 1 Molekül Säure etwas mehr als ein Molekül Base — mit $^1/_2$ Liter Wasser versetzt, und die Mischung drei Stunden lang unter fortwährender Ergänzung des verdunsteten Wassers im Kochen erhalten. Nachdem dieser Flüssigkeit alsdann Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden war, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Während des Eindampfens nahm die Flüssigkeit eine röthliche Färbung an. Die zurückgebliebene dickflüssige Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, damit das Harz, welches sich dabei gebildet hatte, zurückbleibe. Die Flüssigkeit wurde darauf filtrirt und mit Ammoniak neutralisirt. Schon beim Beginn des Zusetzens von Ammoniak entstand ein Niederschlag, welcher sich nach längerem Stehen noch vermehrte. Derselbe wurde filtrirt, in ein wenig heissem Wasser aufgelöst und krystallisirt. Hierbei sonderten sich aus der Masse, welche längere Zeit stehen geblieben war, schöne hellbraune Nadeln ab. Nachdem dieselben durch Filtration getrennt waren, wurde das Filtrat mehrmals weiter eingeengt. Die Ausbeute betrug 4 gr. gleich 13,3 pCt., auf die angewandte Gewichtsmenge Brenztraubensäure berechnet. Der Schmelzpunkt lag bei 240—241° C. und wies darauf hin, dass auch dieses gewonnene Produkt Aniluvitoninsäure sei.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass der erst beschriebenen Methode, welche eine reichere Ausbeute an Aniluvitoninsäure gewährt, der Vorzug zu geben ist.

---

[1] C. Böttinger, Annalen der Chemie und Pharmacie 141 S. 323.

### Destillation der Aniluvitoninsäure mit Natronkalk.

Es wurden 25 gr. Aniluvitoninsäure und 100 gr. Natronkalk, gut pulverisirt und gemischt, in einer kleinen Glasretorte so lange erhitzt, bis nichts mehr überdestillirte. Das erhaltene Produkt wurde sodann der fraktionirten Destillation unterworfen. Ein ganz geringer Theil ging bei 100° C. über; beim Erhitzen auf 235° C., zu welcher Höhe die Temperatur sehr schnell gestiegen war, destillirte nichts über. Von dem nunmehr wieder übergehenden Destillat wurde dasjenige, welches bei 237—240° C. siedete, als Hauptprodukt, getrennt aufgesammelt. Der bei 241° C. noch verbliebene geringe Rest der Flüssigkeit war bei 250° C. vollständig übergegangen. Das Hauptprodukt wurde nochmals destillirt und erschien als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 239 bis 240° C. constant siedete. Die Ausbeute betrug 7 gr. gleich 28 pCt. der angewandten Gewichtsmenge Aniluvitoninsäure.

Analysen:

I. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes der Base:

0,3089 gr. Substanz ergaben 0,9438 gr. $CO_2$ = 0,2574 gr. C = 83,57 pCt. und 0,1894 gr. $H_2O$ = 0,0214 gr. H = 6,83 pCt. H.

| Berechnet für die Formel: $C_{10}H_9N$: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 120 | = 83,91 pCt. | 83,57 pCt. |
| $H_9$ | = 9 | = 6,29 „ | 6,83 „ |
| N | = 14 | = 9,80 „ | — |
| | 143 | 100,00 pCt. | |

II. Platinsalz:

$(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$.

Aus der salzsauren Lösung der Base wurde durch Platinchlorid das Platinsalz gefällt. Letzteres bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne, glänzende, orangerothe Nadeln.

0,2559 gr. Substanz, die bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet war, hinterliess nach dem Glühen 0,0718 gr. Platin = 28,05 pCt. Pt.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$: | |
| Pt = 28,02 pCt. | 28,05 pCt. |

III. Chromsaures Salz:

$(C_{10}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$.

Durch Zusatz von Chromsäure zur salzsauren Lösung der Base wird das Chromat der Base gefällt. Dasselbe stellt, zweimal aus heissem Wasser krystallisirt, sich in feinen, hellgelben Nadeln dar.

0,2016 gr. des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes, ergaben nach vorsichtigem Glühen 0,0600 gr. Chromoxyd

= 29,76 pCt. $Cr_2O_3$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{10}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$: | |
| $Cr_2O_3$ = 30,14 pCt. | 29,76 pCt. |

Die Analysen der Base sowohl wie des Platinsalzes und Chromates bestätigen vollkommen die Bildung eines Methylchinolin $C_{10}H_9N$, entsprechend den Angaben Böttingers[1].

[1] C. Böttinger, Berl. Ber. XIV. 90 und XVI. 2359.

Die drei im Pyridinkern methylirten Chinoline sind genau bekannt. Der Vergleich der Base mit dem $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Methylchinolin, deren Eigenschaften von Döbner und v. Miller[1] zusammengestellt worden sind, lässt keinen Zweifel darüber, dass die Base mit dem $\alpha$-Methylchinolin — Chinaldin — identisch ist. Es geht dies namentlich auch aus der Uebereinstimmung der Eigenschaften des Jodmethylats und des Jodaethylats hervor.

### Einwirkung von Jodmethyl auf die erhaltene Base.

Nach den Angaben von Döbner und v. Miller[2] wurden gleiche Moleküle der Base und des Jodmethyls in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, bis die Flüssigkeit vollständig fest war. Dieses Produkt wurde sodann in heissem absolutem Alkohol aufgenommen und der Krystallisation überlassen. Nach kurzem Stehen schieden sich Krystalle in langen Nadeln von citronengelber Färbung ab. Nachdem dieselben dreimal aus absolutem Alkohol zur Krystallisation geführt waren, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 143—144° C.

Das Jodmethylat des $\alpha$-Methylchinolin schmilzt nach Döbner und v. Miller bei 145° C.

Die geringe Differenz der Schmelzpunkte dürfte auf eine Verschiedenheit der Thermometer zurückzuführen sein.

### Einwirkung von Jodaethyl auf die erhaltene Base.

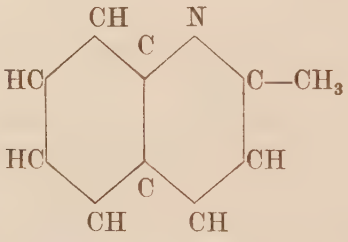
Zur weiteren Feststellung der Identität der Base mit Chinaldin wurde auch das Jodaethylat dargestellt. Auch hier wurden gleiche Moleküle zur Anwendung gebracht. Die Flüssigkeiten wurden, wie vorher bei der Darstellung des Jodmethylat, auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt, bis die Reaktionsmasse fest war. Sodann wurde das Produkt zweimal aus absolutem Alkohol krystalli-

[1] Döbner und v. Miller, Berl. Ber. XVIII. 1646.
[2] Döbner und v. Miller, Berl. Ber. XVI. 2468.

sirt, wobei die Krystalle sich in breiten, derben Nadeln absonderten. Der Schmelzpunkt lag bei 230—231° C., während der des Jodaethylats des Chinaldins bei 232° C. liegt.

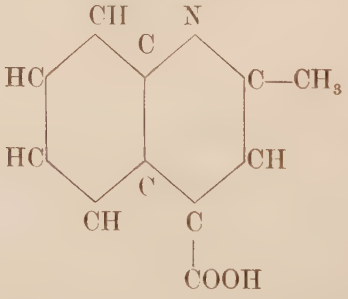
Der Umstand, dass auch hier die Lage des Schmelzpunktes um einen Grad von dem normalen abwich, scheint meine oben ausgesprochene Annahme zu rechtfertigen.

Da sonach die beiden Schmelzpunkte des Jodmethylats und des Jodaethylats der erhaltenen Base mit den bereits feststehenden des Jodmethylats und Aethylats des $\alpha$-Methylchinolin übereinstimmen, so ist hiermit der Beweis geliefert, dass die bei der Destillation der Aniluvitoninsäure mit Natronkalk entstehende Base thatsächlich $\alpha$-Methylchinolin, — Chinaldin —



ist.

Durch diesen die Base betreffenden Nachweis ist zugleich hinsichtlich der Constitution der Aniluvitoninsäure der Beweis erbracht, dass dieselbe eine $\alpha$-Methyl-Chinolin-$\gamma$-carbonsäure, —. $\alpha$-Methyl-Cinchoninsäure —



ist[1].

[1] Diese Untersuchungen hatte ich schon im Dezember 1885 beendet; ich beabsichtigte dieselben erst nach Abschluss weiter hieran anzuschliessender Untersuchungen zu veröffentlichen. — Inzwischen hat auch Herr Lüsel in den Berl. Ber. XIX, 2249, mit den meinigen übereinstimmende Resultate bekannt gegeben.

## Jodmethylat der Aniluvitoninsäure.

Im Anschluss an die mitgetheilten Versuche habe ich noch das Jodmethylat der Aniluvitoninsäure dargestellt.

Dasselbe wurde im geschlossenen Rohre erhalten und aus Alkohol zur Krystallisation gebracht: Es krystallisirt in feinen, rothbraunen Nadeln und schmilzt bei 200—201 ° C. Dieses Jodmethylat liefert, mit concentrirter Kalilauge behandelt, einen blauvioletten Farbstoff.

## Einwirkung von Anilin auf Cinnamylameisensäure.

Nachdem nun die Aniluvitoninsäure sich als eine α-Methycinchoninsäure erwiesen hatte, versuchte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Döbner eine analoge Säure darzustellen, welche statt der Methylgruppe die Phenylgruppe enthält, die also als α-Phenyl-Chinolin-γ-carbonsäure oder α-Phenylcinchoninsäure zu bezeichnen wäre.

Die Theorie deutete zunächst einen Weg zur Gewinnung einer derartigen Säure aus Cinnamylameisensäure und Anilin an, nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8O_3+C_6H_5NH_2=H_2O+2H+C_{16}H_{11}NO_2.$$

Bei der Bereitung der Cinnamylameisensäure verfuhr ich nach den Angaben von L. Claisen und A. Claparède[1], indem ich dieselbe durch Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure, mittelst Salzsäuregas in der von den genannten Autoren beschriebenen Weise mit gutem Erfolge zur Darstellung brachte.

Den Vorgang erklärt folgende Gleichung:

$$C_6H_5COH+CH_3COCOOH=C_6H_5{-}{-}CH=CH—CO{-}{-}COOH+H_2O.$$

[1] Claisen und Claparède, Berl. Ber. XIV. 2472.

Obwohl das Anilin in mannigfachen Formen und unter den verschiedensten Temperaturverhältnissen der Cinnamylameisensäure zugeführt worden war, konnte eine Verbindung beider Körper in der angegebenen Richtung nicht erzielt werden.

Da ich auf die eben beschriebene Weise nicht zum Ziele gelangte, so versuchte ich, den theoretisch durch die Gleichung:

$$C_6H_5NH_2+C_6H_5COH+CH_3COCOOH=2H_2O+H_2 \\ +C_{16}H_{11}NO_2$$

vorgezeichneten Weg verfolgend, durch Einwirkung von Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf Anilin die gewünschte Säure zu erhalten.

## Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure und Benzaldehyd.

Es wurden gleiche Moleküle, nämlich 100 gr. Brenztraubensäure und 93 gr. Benzaldehyd, in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben in Aether gelöst, und zu dem Gemisch 95 gr. Anilin in ätherischer Lösung aus dem Tropftrichter hinzugeträufelt. Da bei diesem Vorgange die Flüssigkeit sich stark erwärmte, wurde der Kolben ständig im Wasserbade gut gekühlt. Nach einigem Stehen war der Inhalt des Kolbens, welcher eine bräunliche Färbung angenommen hatte, krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden vom Aether getrennt und mit Aether gut ausgewaschen und getrocknet. Hierbei wurde eine Ausbeute von 210 gr. gleich 210 pCt., berechnet auf angewandte Brenztraubensäure, erhalten.

Dieser Körper war löslich in heissem Aether, Alkohol, Petroleumäther, Benzol und Eisessig. Aus letzterem wurde er wiederholt zur Krystallisation gebracht, wobei sich weisse, seideglänzende Krystallnadeln abschieden. Letztere nahmen beim Erhitzen auf 170° C. eine dunkle Färbung an und schmolzen bei 222° C.

Der Körper ist in Alkalien und Säuren unlöslich, indess löslich in concentrirter Schwefelsäure unter theilweiser Zersetzung.

Analysen:

I. 0,1868 gr. Substanz ergaben 0,5517 gr. $CO_2$ und 0,0462 gr. $H_2O$.

II. 0,2693 gr. Substanz ergaben 0,7946 gr. $CO_2$ und 0,1448 gr. $H_2O$.

III. 0,1856 gr. Substanz ergaben 0,5511 gr. $CO_2$ und 0,1063 gr. $H_2O$.

IV. 0,2902 gr. Substanz ergaben 0,8576 gr. $CO_2$ und 0,1560 gr. $H_2O$.

V. Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,3013 gr. Substanz verbrannt und daraus ein Volumen von 21,8 ccm. feuchten Stickstoff erhalten, bei einer Temperatur von 21° C. und einem Barometerstande von 754,6 mm.

Es berechnet sich daraus nach der Formel:

$$\frac{V.\ (Ba. - w)}{Ba.\ (1+0{,}00367.\ t)}.\ 0{,}0012562$$

das Gewicht des erhaltenen Volumens Stickstoff zu 0,0246233 gr.

= 8,17 pCt. N.

VI. 0,3237 gr. Substanz lieferten 23,8 ccm. feuchten Stickstoff bei 755,5 mm. Barometerstand und 22,5° C., entsprechend 0,02671398 gr. Stickstoff

= 8,24 pCt. N.

VII. 0,2691 gr. Substanz lieferten 21,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 755 mm. Barometerstand und 22° C., entsprechend 0,0230717 gr. Stickstoff

= 8,52 pCt. N.

Berechnet für die Formel:

$C_{22}H_{18}N_2O$:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{22}$ | = 264 | = 80,98 | pCt. |
| $H_{18}$ | = 18 | = 5,52 | „ |
| $N_2$ | = 28 | = 8,59 | „ |
| O | = 16 | = 4,91 | „ |
| | 326 | 100,00 | pCt. |

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C = | 80,54; | 80,47; | 80,98; | 80,59; | —; | —; | — | pCt. |
| H = | 5,72; | 5,97; | 6,36; | 5,97; | —; | —; | — | „ |
| N = | —; | —; | —; | —; | 8,17; | 8,24; | 8,52 | pCt. |

Aus den Ergebnissen dieser Analysen ist zu folgern, dass der Körper nach Massgabe folgender Gleichung sich gebildet hat:

$$C_3H_4O_3+C_6H_5COH+(C_6H_5NH_2)_2=3H_2O+C_{22}H_{18}N_2O.$$

Was die Konstitution dieses Körpers anlangt, so war die Bestimmung derselben durch Bereitung von Salzen unmöglich, da derselbe weder den Charakter einer Säure noch den einer Base hat.

Es wurde daher versucht, durch verschiedene Agentien eine Spaltung dieses Körpers herbeizuführen. Allein fast immer entstanden unerquickliche, harzige Produkte, bei welchen alle Versuche zur Krystallisation fehlschlugen.

Einen Versuch halte ich gleichwohl für erwähnenswerth, nämlich das Schmelzen dieses Körpers mit Aetzkali. Es wurde hierbei eine weisse, in Nadeln und Blättchen krystallisirende Säure erhalten, die bei 246—248° C. unzersetzt siedete und bei 120° C. schmolz.

Elementaranalyse:

I. Bei Anwendung von 0,2683 gr. Substanz wurden erhalten 0,6851 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,18685 gr. Kohlenstoff

= 69,63 pCt. C.

Die gleiche Menge Substanz lieferte 0,1410 gr. Wasser, entsprechend 0,01566 gr. Wasserstoff

= 5,83 pCt. H.

II. Bei einer zweiten Analyse wurden erhalten aus 0,2583 gr. Substanz 0,6542 gr. Kohlensäure; der daraus berechnete Kohlenstoff beträgt 0,1784 gr.

= 69,07 pCt. C.

An Wasser wurde aus derselben Menge Substanz erhalten 0,1229 gr., entsprechend 0,01398 gr. H

= 5,41 pCt. H.

| Berechnet für die Formel: $C_6H_5COOH$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_7$ = 84 | = 68,85 | pCt. | 69,63; | 69,07 pCt. |
| $H_6$ = 6 | = 4,92 | „ | 5,93; | 5,41 „ |
| $O_2$ = 32 | = 26,23 | „ | — | — |
| 122 | 100,00 | pCt. | | |

Aus den erhaltenen Resultaten der vorstehenden Analysen und aus dem sonstigen Charakter der Säure ergibt sich, dass beim Schmelzen dieses indifferenten Körpers mit Aetzkali Benzoësäure, aber nur in geringen Mengen, entsteht.

Im Anschluss hieran möchte ich bemerken, dass auch die Cinnamylameisensäure, mit Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen, Benzoësäure liefert. (Schmelzpunkt bei 120—121°C.)

Analyse:

0,2821 gr. Substanz ergaben 0,7071 gr. $CO_2$ =
0,10284 gr. Kohlenstoff = 68,36 pCt. C und
0,1346 gr. Wasser = 0,014955 gr. Wasserstoff
= 5,30 pCt. H.

| Berechnet für: $C_6H_5COOH$: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_7$ = 84 | = 68,85 | pCt. | 68,36 pCt. |
| $H_6$ = 6 | = 4,92 | „ | 5,30 „ |
| $O_2$ = 32 | = 26,23 | „ | — |
| 122 | 100,00 | pCt. | |

## α-Phenyl-Cinchoninsäure:

$C_{16}H_{11}NO_2$.

Da der Versuch, in ätherischer Lösung vorgenommen, die gewünschte Säure nicht ergeben hatte, so wurde derselbe nunmehr, und zwar mit bestem Erfolge, in alkoholischer Lösung ausgeführt.

Zu diesem Behufe wurden 93 gr. Benzaldehyd und 100 gr. Brenztraubensäure im Verhältniss molecularer Mengen in absulutem Alkohol gelöst und im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Darauf wurde die berechnete alkoholische Lösung von Anilin (95 gr.) vermittelst Tropftrichters hinzugefügt und das Gemisch circa 2—3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus der Flüssigkeit, welche sich rothbraun gefärbt hatte, schied sich je nach der vermehrten oder verminderten Menge des Alkohols, beim Kochen eine geringere oder erheblichere Anzahl gelblich gefärbter Krystalle ab. Nachdem die Flüssigkeit darauf heiss filtrirt wurde, sonderten sich nach kurzer Zeit feine, schwach gelbliche Nadeln ab. Dieselben, filtrirt und getrocknet, ergaben eine Ausbeute von 150 gr. gleich 150 pCt. berechnet auf die angewandte Gewichtsmenge Brenztraubensäure. Die Krystalle wurden wiederholt aus verdüntem Alkohol zur Krystallisation gebracht. Unter Annahme einer bräunlichen Färbung beim Erhitzen auf 185° C. schmolzen die Krystalle bei 202—203° C.

Circa 5 gr. desjenigen Körpers, welcher bei dem in ätherischer Lösung vorgenommenen Versuche erhalten worden war, waren auch der jetzt gewonnenen Säure beigemengt. Dieser Körper lässt sich indess durch Natronlauge oder durch Alkohol von der Säure leicht trennen, da er schwerer in Alkohol löslich ist als die Säure und beim Erkalten sofort ausfällt.

Diese Säure löst sich leicht in der Kälte in Alkalien, in der Wärme auch in verdünnten Säuren auf. Leicht löslich ist derselbe ferner in Aether, etwas schwerer in kaltem, aber leichter in heissem Alkohol und Eisessig und fast unlöslich in heissem Wasser.

Analysen.

I. 0,2517 gr. Substanz gaben:

1) 0,7103 gr. $CO_2$, entsprechend 0,1437 gr. oder
= 76,96 pCt. C.

2) 0,1165 gr. $H_2O$, entsprechend 0,01294 gr. oder
= 5,14 pCt. H.

II. 0,3180 gr. Substanz lieferten: 17,0 ccm. feuchten Stickstoff bei 742 mm. Barometerstand und 20° C., entsprechend 0,018966 gr. N
= 5,96 pCt. N.

| Berechnet für: $C_{16}H_{11}NO_2$: | | | Gefunden: I. | Gefunden: II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | = 192 | = 77,11 pCt. | 76,96; | — pCt. |
| $H_{11}$ | = 11 | = 4,41 „ | 5,14; | — „ |
| N | = 14 | = 5.62 „ | — | 5,96 „ |
| $O_2$ | = 32 | = 12,85 „ | — | — |
| | 249 | 100,00 pCt. | | |

Die Analysen ergeben die Zusammensetzung $C_{16}H_{11}NO_2$, entsprechend einer Phenyl-Chinolincarbonsäure. Die Bildung dieser Säure muss sich also nach folgender Gleichung vollzogen haben.

$$C_6H_7N+C_7H_6O+C_3H_4O_3=2H_2O+H_2+C_9H_5N(C_6H_5)COOH.$$

III. Platinsalz:

$$(C_{16}H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4.$$

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen salzsauren Lösung der Säure in langen, schönen, ziegelrothen Nadeln aus. Dieselben sind fast unlöslich in siedendem Wasser.

1) 0,1741 gr. des bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Platindoppelsalzes ergaben nach dem Glühen einen Platinrückstand von 0,0364 gr., entsprechend = 20,41 pCt. Pt.

2) Bei einer zweiten Analyse wurden von 0,3238 gr. Substanz nach dem Glühen 0,0679 gr. Platin erhalten = 20,97 pCt. Pt.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $(C_{16}H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4$: | I. | II. |
| Pt = 21,43 pCt. | 20,91: | 20,97 pCt. |

IV. Silbersalz:

$$C_{16}H_{10}NO_2Ag.$$

Silbernitrat, zum Ammoniaksalze der Säure gesetzt, erzeugte einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher in kaltem und heissen Wasser unlöslich ist.

Das Silbersalz ist gegen das Tageslicht ausserordentlich empfindlich und nimmt aus diesem Grunde beim Trocknen im Exsiccator, selbst bei vorsichtigem Lichtabschluss, leicht eine etwas graue Färbung an.

Die Silberbestimmung des bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes führte zu den nachstehenden Zahlen:

0,2804 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0,0856 gr. Ag

= 30,52 pCt. Ag.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{10}NO_2Ag$: | |
| Ag = 30,34 pCt. | 30,52 pCt. |

V. Kupfersalz:

$(C_{16}H_{10}NO_2)_2Cu+H_2O$.

Kupfersulfat, zum Ammoniaksalz gesetzt, ergab ein grünes flockiges Kupfersalz, welches sich weder im kalten noch in heissem Wasser löst.

1) 0,1271 gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes liess 0,0323 gr. CuO zurück

= 11,34 pCt. Cu.

2) 0,4174 gr. Substanz gaben 0,0602 gr. CuO

= 11,50 pCt. Cu.

Krystallwasserbestimmung:

0,1404 gr. lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen auf 100° C. 0,0056 gr. Wasser, entsprechend 2,94 pCt., während auf ein Molekül Wasser berechnet, 3,12 pCt. kommen.

| Berechnet für: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Cu+H_2O$: | I. | II. | III. |
| Cu = 11,27 pCt. | 11,34; | 11,50; | — pCt. |
| $1H_2O$ = 3,12 „ | —; | —; | 2,94 „ |

VI. Bleisalz:

$(C_{16}H_{10}NO_2)_2Pb+H_2O$.

Bleinitrat, zum Ammoniaksalz der Säure gesetzt, bewirkte einen gelblich weissen flockigen Niederschlag.

1) 0,4758 gr. des bei 100° C. getrockneten Bleisalzes lieferten nach dem Glühen 0,1514 gr. Bleioxyd
= 29,52 pCt. Pb.

Krystallwasserbestimmung:

2) 0,4890 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. getrocknet 0,0132 gr. Wasser
= 2,64 pCt.

Auf ein Molekül berechnet kommen 2,50 pCt. $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $(C_{16}H_{10}NO_2)Pb+H_2O$: | | |
| | I. | II. |
| Pb = 29,34 pCt. | 29,52; | — pCt. |
| $1H_2O$ = 2,50 „ | —; | 2,64 pCt. |

VII. Zinksalz:

$(C_{16}H_{10}NO_2)_2Zn+H_2O$.

Zinknitrat, zum Ammoniaksalz der Säure hinzugefügt, lieferte ein weisses, flockiges Zinksalz, welches weder in heissem noch in kaltem Wasser löslich ist.

1) 0,2064 gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes ergaben nach dem Glühen 0,0308 gr. Zinkoxyd.
= 11,97 pCt. Zn.

Krystallwasserbestimmung:

2) 0,2136 gr. des lufttrockenen Zinksalzes verloren bei 100° C. getrocknet 0,0072 gr. Wasser
= 3,37 pCt.

Auf ein Molekül berechnet, kommt 3,11 pCt. $H_2O$.

| Berechnet für: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Zn+H_2O$: | | | |
| | | I. | II. |
| Zn = | 11,59 pCt. | 11,97; | — pCt. |
| $1H_2O$ = | 3,11 „ | — | 3,37 „ |

VIII. Salzsaure Salz.

Um auch das salzsaure Salz der Säure darzustellen, wurde dieselbe in verdünnter, heisser Chlorwasserstoffsäure gelöst. Nach dem Erkalten sonderte sich das salzsaure Salz in langen gelblich gefärbten, glänzenden Nadeln ab. Es gelang nicht, die Krystalle von der anhaftenden Salzsäure zu befreien, weil einerseits beim Auswaschen mit Wasser das salzsaure Salz in diesem sich auflöste, und dasselbe anderseits im Luftbade getrocknet, bei 100° C. sich zersetzte.

IX. Chromsaures Salz.

Ebenso wenig wurde schliesslich das saure chromsaure Salz analysenrein erhalten. Denn es schied sich auf Zusatz von Chromsäure zur heissen salzsauren Lösung zugleich mit schönen goldgelben Nadeln ein bräunliches Oel ab, welches beim Erkalten fest wurde und von den Krystallen sich nicht völlig trennen liess.

## Destillation der Phenylcinchoninsäure mit Natronkalk.

Da, wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, Aniluvitoninsäure, mit Natronkalk destillirt, ein Methyl-Chinolin geliefert hatte, so versuchte ich, in analoger Weise durch Destillation der Phenyl-Chinolincarbonsäure mit Natronkalk ein Phenylchinolin zu erhalten.

Zu diesem Behufe wurden 3,5 gr. des salzsauren Salzes der Phenyl-Chinolincarbonsäure und die fünffache Menge (10 gr.) Natronkalk zusammen der trocknen Destillation unter-

worfen. Beim Erhitzen über 360° C. destillirte ein Oel über, welches sofort krystallinisch erstarrte und eine Ausbeute von 2,5 gr. gleich 71,4 pCt. der angewandten Gewichtsmenge des salzsauren Salzes ergab. Die erhaltene Krystallmasse lösste sich leicht in heissem Alkohol und wurde aus verdünntem Alkohol nach wiederholter Krystallisirung in langen glänzenden, strohgelben Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt von 83 bis 84° C. hatten.

I. Analysen:

I. 0,2300 gr. bei 100° C. getrockneter Substanz ergaben: 0,7402 gr. $CO_2$ = 0,2014 gr. C = 87,77 pCt. und 0,1236 gr. $H_2O$ = 0,01373 gr. H = 5,97 pCt. H.

II. 0,2536 gr. Substanz lieferten 15,5 ccm. feuchten Stickstoff bei 758 mm. Barometerstand und 14° C., entsprechend 0,01817836 gr. N.

| Berechnet für: $C_{15}H_{11}N$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_{15}$ = 180 | = 87,80 | pCt. | 87,77; | — pCt. |
| $H_{11}$ = 11 | = 5,37 | „ | 5,96; | — „ |
| N = 14 | = 6,83 | „ | — | 7,16 „ |
| 205 | 100,00 | pCt. | | |

III. Platinsalz:

$(C_{15}H_{11}N,HCl)_2PtCl_4$.

Platinchlorid, zur salzsauren Lösung der Base gesetzt, ergab ein in schönen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz, welches auch in heissem Wasser fast unlöslich ist.

0,2210 gr. des bei 100° C. getrockneten Platindoppelsalzes hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0,0503 gr. Platin

= 23,83 pCt. Pt.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{15}H_{11}N,HCl)_2PtCl_4$: | |
| Pt = 23,78 pCt. | 23,83 pCt. |

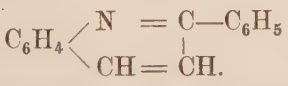
Durch diese Analysen wird die Formel $C_{15}H_{11}N$ bestätigt und somit festgestellt, dass das durch Destillation der Phenylcinchoninsäure mit Natronkalk erhaltene Produkt ein Phenyl-Chinolin ist.

Die Art und Weise, nach welcher solche Base aus der Säure sich entwickelt, wird durch die Formel aufgeklärt:

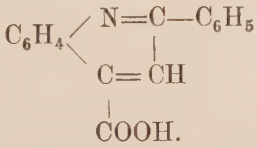
$$C_{16}H_{11}NO_2 = CO_2 + C_{15}H_{11}N.$$

Döbner und v. Miller[1] haben gezeigt, dass aus Zimmtaldehyd und Anilin beim Erhitzen mit Salzsäure ein Phenyl-Chinolin entsteht, welches die Phenylgruppe in der $\alpha$-Stellung des Piridinkernes besitzt. Dieses ist nach ihren Angaben ein fester krystallinischer Körper, welcher sich aus verdünntem Alkohol krystallisiren lässt und bei 84° C. schmilzt.

Durch einen Vergleich der Base, welche man aus der Phenylcinchoninsäure durch Destillation mit Natronkalk erhält, mit der von Döbner und v. Miller gefundenen wird unzweifelhaft festgestellt, dass die beiden Phenyl-Chinoline identisch sind:



Durch diesen hinsichtlich der Base geführten Nachweis ist zugleich auch für die Säure dargethan, dass dieselbe eine $\alpha$-Phenyl $\gamma$-Chinolincarbonsäure oder eine $\alpha$-Phenyl-Cinchoninsäure ist:



Während ich nach Obigem bisher mit Anilin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd gearbeitet hatte, variirte ich nunmehr die Versuche in der Weise, dass ich das Anilin durch festes Para- und flüssiges Orthotoluidin ersetzte.

[1] Döbner und v. Miller, Berl. Ber. XVI. 1664.

## Einwirkung der Brenztraubensäure und Benzaldehyd auf Paratoluidin.

Der Versuch wurde auch hier zunächst in ätherischer Lösung ausgeführt, indem in gleichem Molekularverhältniss 20,5 gr. in Aether gelöstes Paratoluiden zu 25 gr. Brenztraubensäure und 21 gr. Benzaldehyd, und zwar, weil die Flüssigkeit sich erwärmte, unter guter Kühlung hinzugetröpfelt wurden. Innerhalb kurzer Zeit schied sich eine grosse Anzahl gelblich gefärbter Krystalle ab. Dieselben wurden abfiltrirt und mehrmals aus Eisessig zur Krystallisation gebracht. Hiebei gestalteten sie sich zu schönen, schwach grünlich gefärbten Nadeln, welche beim Erhitzen auf 195° C. eine dunklere Färbung annahmen und bei 204—205° C. schmolzen. Es wurde eine Ausbeute von 30 gr. gleich 120 pCt., berechnet auf Brenztraubensäure, erzielt. Dieser neue Körper zeigte dieselben Eigenschaften wie der aus Anilin in ätherischer Lösung gewonnene, da er sich ebenso wenig wie jener in Alkalien oder in Säuren, ausser in concentrirter Schwefelsäure löste.

Elementaranalyse:

I. Bei Anwendung von 2908 gr. Substanz wurden erhalten 0,8661 gr. $CO_2$, entsprechend 0,2363 gr. Kohlenstoff = 81,22 pCt. C.

Die gleiche Menge Substanz lieferte 0,1664 gr. Wasser, entsprechend 0,01849 gr. Wasserstoff
= 6,39. pCt. H.

II. 0,2643 gr. Substanz ergaben 18,9 ccm. feuchten Stickstoff bei 757,8 mm. Barometerstand und 20,3° C., entsprechend 0,0214853 gr. Stickstoff
= 7,83 pCt. N.

III. 0,2887 gr. Substanz lieferten 20,5 ccm. feuchten Stickstoff bei 750,5 mm. Barometerstand und 21° C., entsprechend 0,0230259 gr. N
= 7,97 pCt N.

| Berechnet für: $C_{24}H_{22}N_2O$: | | | Gefunden: I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{24}$ = 288 | = 81,36 | pCt | 81,22: | — | — |
| $H_{22}$ = 22 | = 6,12 | „ | 6,36; | — | — |
| $N_2$ = 28 | = 7,90 | „ | — | 7,83; | 7,97 |
| O = 16 | = 4,52 | „ | — | — | — |
| 354 | 100,00 | pCt. | | | |

Aus den Analysen geht hervor, dass der durch Paratoluidin erhaltene Körper homolog dem durch Anilin gewonnenen zusammengesetzt ist:

$$(C_7H_9N)_2+C_3H_4O_3+C_7H_6O=C_{24}H_{22}N_2O+3H_2O.$$

### Para-Methyl α-Phenylcinchoninsäure:

$C_{17}H_{13}NO_2$.

In analoger Weise wie die α-Phenylcinchoninsäure aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin gewonnen wurde, erfolgte auch die Darstellung der Para-Methyl α-Phenylcin-

choninsäure aus Paratoluidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd in absolutem Alkohol gelöst und das Gemisch im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Sodann wurden 28 gr. Paratoluidin, welche in Alkohol gelöst waren, vermittelst Tropftrichters langsam unter weiterem Erwärmen hinzugefügt. Das Gemisch wurde darauf circa 2—3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten hatte sich eine Anzahl Krystalle an den Wandungen des Kolbens abgesetzt. Dieselben wurden filtrirt und das Filtrat weiter eingedampft. Die Krystalle, welche sich auf diese Weise zuerst gebildet hatten und eine Ausbeute von 3 gr. ergaben, waren im Wesentlichen von gleicher Beschaffenheit, wie die in ätherischer Lösung gewonnenen; denn einerseits stimmte ihr Schmelzpunkt mit dem jener überein (204—205° C.), anderseits lösten sie gleich wie jene sich weder in Alkalien noch in Säuren.

Die weiter, aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle hatten den Charakter einer Säure; denn sie lösten sich in Alkalien und konnten durch Säuren wieder gefällt werden. Die letzteren Krystalle wurden bei nochmaliger Krystallisirung aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bräunlich gefärbten, dicken Nadeln erhalten, und hatten den Schmelzpunkt von 227—228° C.

Die Ausbeute ergab 12 gr. aus 33,5 gr. Brenztraubensäure.

Leicht löslich ist diese Säure in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig und fast unlöslich in siedendem Wasser.

Analysen:

I. 0,2541 gr. Substanz ergaben 0,7240 gr. $CO_2$, entsprechend 0,14745 gr. Kohlenstoff

= 77,70 pCt. C.

Dieselbe Menge Substanz lieferte 0,1244 gr. $H_2O$, entsprechend 0,01382 gr. Wasserstoff

= 5,43 pCt. H.

II. 0,2345 gr. Substanz lieferten 11,0 ccm. feuchten Stickstoff bei 760 mm. Barometerstand und 13° C., entsprechend 0,0129986 gr. N.

= 5,54 pCt. N.

| Berechnet für: $C_{17}H_{13}NO_2$: | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{17}$ | = 204 | = 77,57 pCt. | 77,70; | — pCt. |
| $H_{13}$ | = 13 | = 4,94 „ | 5,43; | — „ |
| N | = 14 | = 5,32 „ | — | 5,54 „ |
| $O_2$ | = 32 | = 12,17 „ | — | — „ |
| | 263 | 100,00 pCt. | | |

III. Platinsalz:

$(C_{17}H_{13}NO_2,HCl)_2PtCl_4$.

Heisses Platinchlorid, zur heissen Salzsauren Lösung der Säure gesetzt, liefert ein Platindoppelsalz, welches in glänzenden, goldgelben Nadeln, büschelartig krystallisirt. Dasselbe ist nur wenig in siedendem Wasser löslich.

0,1098 gr. des bei 100° C. getrockneten Platindoppelsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0224 gr. Platin.

= 20,40 pCt. Pt.

| Berechnet für: $(C_{17}H_{13}NO_2,HCl)_2PtCl_4$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pt | = 20,79 pCt. | 20,40 pCt. |

IV. Silbersalz:

$C_{17}H_{12}NO_2Ag$.

Silbernitrat, zum löslichen Ammoniaksalz der Säure hinzugefügt, liefert ein in weissen Flocken erscheinendes Silbersalz, welches im Wasser unlöslich ist.

0,2450 gr. Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0316 gr. Silber

= 29,22 pCt. Ag.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{17}H_{12}NO_2Ag$: | |
| Ag = 29,19 pCt. | 29,22 pCt. |

V. Kupfersalz:

$(C_{17}H_{12}NO_2)_2Cu$.

Kupfersulfat, zum Ammoniaksalz der Säure gesetzt, ergiebt ein grünes, flockiges Kupfersalz. Dieses löst sich weder in kaltem noch in heissem Wasser.

0,1826 gr. des Kupfersalzes ergaben nach dem Glühen 0,0240 gr. Kupferoxyd

= 10,45 pCt. Cu.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{17}H_{12}NO_2)_2Cu$: | |
| Cu = 10,73 pCt. | 10,48 pCt. |

VI. Bleisalz:

$(C_{17}H_{12}NO_2)_2Pb$.

Bleinitrat giebt, mit dem Ammoniaksalz der Säure verbunden, ein gelblich gefärbtes flockiges Bleisalz.

0,2219 gr. des Bleisalzes liessen nach dem Glühen 0,0670 gr. Bleioxyd zurück

= 28,02 pCt. Pb.

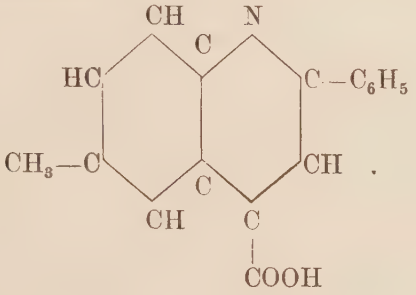
| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{17}H_{12}NO_2)_2Pb$: | |
| Pb = 28,22 pCt. | 28,02 pCt. |

Die Ergebnisse der Analysen bestätigten also für die Säure die Formel: $C_{17}H_{13}NO_2$.

Der Vorgang veranschaulicht sich durch die Gleichung:

$$C_7H_9N+C_7H_6O+C_3H_4O_3=2H_2O+2H+C_{17}H_{13}NO_2.$$

Der Körper ist demnach eine Para Methyl-α-Phenyl-Chinolin-γ-carbonsäure:




## Destillation der Para-Methyl-α-Phenyl-Cinchoninsäure mit Natronkalk.

Da nach Analogie der bei der Aniluvitoninsäure und der α-Phenyl-Cinchoninsäure beobachteten Vorgänge angenommen werden kann, dass auch die Para-Methyl-α-Phenyl-Cinchoninsäure, mit Natronkalk destillirt, ein Para-Methyl-α-Phenyl-Chinolin liefern werde, so wurde diese Destillation mit 5 gr. des salzsauren Salzes der bezeichneten Säure und 25 gr. Natronkalk ausgeführt. Das Oel, welches hierbei oberhalb 360° C. destillirte, erstarrte sofort krystallinisch und betrug 3,5 gr. gleich 70 pCt. der angewandten Gewichtsmenge. Die Base wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol zur Krystallisation gebracht und sonderte sich in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab. Diese schmolzen bei 67 bis 68° C.

Analysen:

I. 0,1452 gr. bei 100° C. getrockneter Substanz ergaben 0,4676 gr. $CO_2$, entsprechend 0,12752 gr. C
= 87,82 pCt.

Die gleiche Menge Substanz lieferte 0,0858 gr. $H_2O$, entsprechend 0,009533 gr. Wasserstoff

= 6,56 pCt. H.

II. 0,2336 gr. Substanz lieferten 13,1 ccm. feuchten Stickstoff bei 767 mm. Barometerstand und 17° C., entsprechend 0,015326 gr. Stickstoff

= 6,56 pCt. N.

| Berechnet für: $C_{16}H_{13}N$: | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$ = 192 | = 87,67 pCt. | | 87,82; | — pCt. |
| $H_{13}$ = 13 | = 5,44 | „ | 6,56; | — „ |
| N = 14 | = 6,39 | „ | —; | 6,56 „ |
| 219 | 100,00 pCt. | | | |

III. Platinsalz:

$(C_{16}H_{13}N,HCl)_2PtCl_4$:

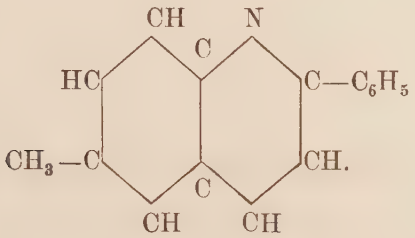
Platinchlorid, zum salzsauren Salze der Base gesetzt, ergiebt ein in schönen goldgelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz, welches sich in heissem Wasser wenig löst.

0,1755 gr. lufttrockene und gewichtsconstante Substanz ergaben nach dem Glühen im Porzellantiegel einen Platinrückstand von 0,0405 gr. Platin, entsprechend

= 23,08 pCt. Pt.

| Berechnet für: $C_{16}H_{13}N,HCl)_2PtCl_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 22,95 pCt. | 23,08 pCt. |

Die Base hat den Analysen zufolge die erwartete Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N$, und wird als ein Para-Methyl-α-Phenyl-Chinolin zu bezeichnen sein:



## Einwirkung von Brenztraubensäure und Benzaldehyd auf Orthotoluidin.

Ebenso wie beim Paratoluidin wurde auch der Versuch mit Orthotoluidin zuvörderst in ätherischer Lösung unternommen.

Zur Anwendung kamen — gleiche Moleküle — 25 gr. Brenztraubensäure, 21 gr. Benzaldehyd und 20,5 gr. Orthotoluidin.

Die Brenztraubensäure und der Benzaldehyd wurden zusammen in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit Aether gelöst und dem Gemisch sodann die ätherische Lösung von Orthotoluidin hinzugefügt.

Bei diesem Vorgange fand aber, wie dies bei den analogen, vorbeschriebenem Versuche beobachtet worden war, eine Wärmeentwickelung nicht statt.

Ebensowenig trat die Abscheidung von Krystallen ein und zwar selbst dann nicht, als der Aether schon weiter verdunstet war.

### Ortho-Methyl-α-Phenyl-Cinchoninsäure: $C_{17}H_{13}NO_2$.

Das beim Paratoluidin eingeschlagene Verfahren wurde zur Gewinnung einer isomeren Säure auf das Orthotoluidin zur Anwendung gebracht.

Hierzu wurden 33,5 gr. Brenztraubensäure und 28 gr.

Benzaldehyd in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben in absolutem Alkohol gelöst und im Wasserbade erwärmt. Sodann wurden 28 gr. Orthotoluidin aus dem Tropftrichter allmälig hinzugeträufelt. Nachdem die alkoholische Lösung circa 2—3 Stunden im Wasserbade gekocht hatte, schied sich am Boden des Kolbens nach dem Erkalten eine grössere Anzahl von Krystallen ab. Dieselben wurden filtrirt, gut mit Alkohol ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol zur Krystallisation geführt. Diese Krystalle hatten sich in feinen, schwach gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 245° C. lag, abgesondert. Die Ausbeute betrug 18 gr. gleich 53,7 pCt., auf Brenztraubensäure berechnet. Dieser Körper löst sich leicht in Alkalien und beim Erwärmen auch in verdünnten Säuren. Er ist ferner löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig und fast unlöslich in kochendem Wasser.

Hierbei möchte ich darauf aufmerksam machen, dass auch bei dem in alkoholischer Lösung mit Orthotoluidin vorgenommenen Versuche ein in Alkalien und Säuren unlöslicher Körper, wie er sich nach unseren obigen Angaben bei der Behandlung mit Anilin und Paratoluidin gleichzeitig mit dem löslichen gebildet hatte, nicht entstanden ist.

Analysen:

II. 0,2387 gr. Substanz ergaben 0,6784 gr. $CO_2$, entsprechend 0,18501 gr. Kohlenstoff
= 77,51 pCt. C.

Dieselbe Menge Substanz ergab 0,1160 gr. $H_2O$, entsprechend 0,01288 gr. Wasserstoff
= 5,39 pCt. H.

II. 0,2482 gr. Substanz lieferten 11,7 ccm. feuchten Stickstoff bei 768 mm. Barometerstand und 17° C., entsprechend 0,013715 gr. Stickstoff
= 5,52 pCt. N.

| | Berechnet für: $C_{17}H_{13}NO_2$: | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{17}$ | = 204 = 77,57 pCt. | | 77,51; | — pCt. |
| $H_{13}$ | = 13 = 4,94 „ | | 5,39; | — „ |
| N | = 14 = 5,32 „ | | — | 5,52 „ |
| $O_2$ | = 32 = 12,17 „ | | — ; | — |
| | 263 | 100,00 pCt. | | |

III. Silbersalz:

$C_{17}H_{12}NO_2Ag + H_2O$.

Silbernitrat, zum Ammoniaksalz der Säure gesetzt, ergibt ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes Silbersalz. Dieses ist löslich in siedendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten wieder in Nadeln ab.

1) Aus 0,1074 gr. des bei 100° C. getrockneten Silbersalzes, wurde an rückständigem Silber 0,0310 gr. erhalten = 28,86 pCt. Ag.

Krystallwasserbestimmung:

2) 0,1132 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° C. getrocknet 0,0058 gr. Wasser = 5,12 pCt. $H_2O$.

Auf ein Molekül berechnet, kommen 4,64 pCt. $H_2O$.

| | Berechnet für: $C_{17}H_{12}NO_2Ag + H_2O$: | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| Ag | = 29,19 pCt. | | 28,86; | — pCt. |
| $1H_2O$ | = 4,64 „ | | — ; | 5,12 „ |

IV. Kupfersalz:

$(C_{17}H_{12}NO_2)_2Cu + H_2O$.

Durch Vermischen des Ammoniaksalzes der Säure mit Kupfersulfat wird ein grünes, flockiges Kupfersalz gefällt. Dasselbe ist unlöslich in siedendem Wasser.

1) 0,1686 gr. des bei 100° C. getrockneten Kupfersalzes ergaben 0,0230 gr. Kupferoxyd

= 10,87 pCt. Cu.

Krystallwasserbestimmung:

2) 0,1740 gr. Substanz verloren bei 100° C. getrocknet 0,0054 gr. Wasser

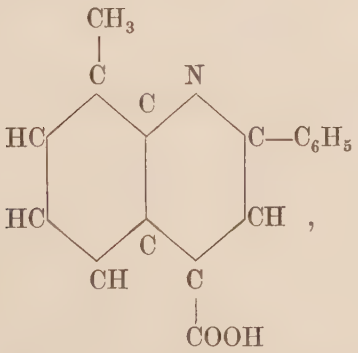
= 3,10 pCt. $H_2O$.

Auf ein Molekül berechnet, kommen 2,98 pCt. $H_2O$.

| Berechnet für: $(C_{17}H_{12}NO_2)_2Cu+H_2O$: | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| Cu | = 10,73 pCt. | 10,88; | — pCt. |
| $1H_2O$ | = 2,98 „ | — ; | 3,10 „ |

Aus diesen Analysen ist ersichtlich, dass dem Körper die Formel: $C_{17}H_{13}NO_2$ zukommt.

Die Constitution dieser Säure muss aber nach Analogie der vorher beschriebenen Cinchoninsäuren folgende sein:




d. h. die Säure ist eine Ortho-Methyl-$\alpha$-Phenyl-Chinolin-$\gamma$-carbonsäure.

## Destillation der Ortho-Methyl-α-Phenyl-Cinchoninsäure mit Natronkalk.

Es wurden 5 gr. der Säure mit 20 gr. Natronkalk der Destillation unterworfen. Das erhaltene Produkt erschien als ein über 360° C. siedendes Oel. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und, nachdem der Aether verdunstet, nochmals destillirt. Es destillirte unzersetzt bei schwach gelber Färbung. Nach Verlauf von acht Tagen war das Oel krystallinisch erstarrt, und wurde aus verdünntem Alkohol in schneeweissen, seideglänzenden Blättchen erhalten. Dieselben schmolzen bei 49—50° C. Die Ausbeute betrug 4 gr. gleich 80 pCt.

Analysen:

0,1890 gr. Substanz ergaben:
0,6087 gr. $CO_2$, entsprechend 0,16601 gr. Kohlenstoff
= 87,83 pCt. C.

0,1094 gr. $H_2O$, entsprechend 0,01215 gr. Wasserstoff
= 6,43 pCt. H.

0,2120 gr. Substanz lieferten 11,8 ccm. feuchten Stickstoff bei 763 mm. Barometerstand und 17,8° C., entsprechend 0,013681 gr. Stickstoff
= 6,45 pCt. N.

| Berechnet für: $C_{16}H_{13}N$: | | | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | |
| $C_{16}$ = | 142 = | 87,67 pCt. | 87,83; | — | pCt. |
| $H_{13}$ = | 13 = | 5,94 „ | 6,43; | — | „ |
| N = | 14 = | 6,39 „ | —; | 6,45 | pCt. |
| | 219 | 100,00 pCt. | | | |

III. Platinsalz:

$(C_{16}H_{13}N,HCl)_2PtCl_4$

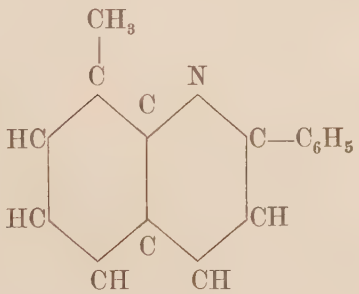
Das Platinsalz wird auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in ziegelrothen Nadeln gefärbt. Dieselben sind weniger löslich in kaltem, leichter dagegen in heissem Wasser.

0,1643 gr. des bei 100° C. getrockneten Platinsalzes hinterliessen 0,0378 gr. Platin

= 23,00 pCt. Pt.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{16}H_{12}N,HCl)_2PtCl_4$: | |
| Pt = 22,95 pCt. | 23,00 pCt. |

Durch die Ergebnisse der Analysen wird dargethan, dass der Base die Formel: $C_{16}H_{13}N$ zukommt; sie ist ihrer Constitution:




gemäss als ein Ortho-Methyl-α-Phenyl-Chinolin zu bezeichnen.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Halle-Wittenberg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Döbner für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

**Freiburg i. B.**, im November 1887.

MAX GIESEKE.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1887.